

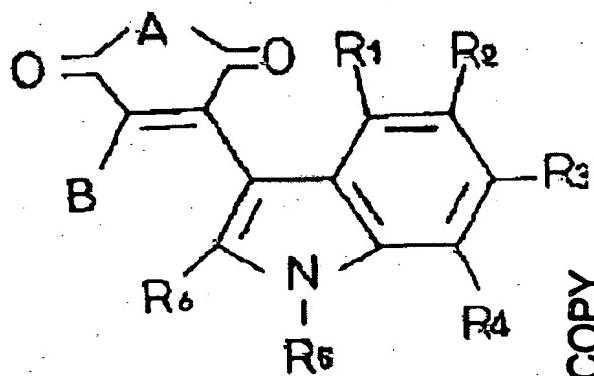
## OPTICAL RECORDING MATERIAL

**Patent number:** JP6161024  
**Publication date:** 1994-06-07  
**Inventor:** TSUJIOKA TSUYOSHI; others 02  
**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO LTD, others 02  
**Classification:**  
- international: G03C1/73; C09K3/00; C09K9/02; G11B7/24  
- european:  
**Application number:** JP19920317197 19921126  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP6161024

**PURPOSE:** To provide the optical recording material which has a high sensitivity in a long wavelength region and with which high CN is obtainable.

**CONSTITUTION:** This optical recording material contains the photochromic compd. expressed by formula. In the formula, A denotes an oxygen atom or (substd.) nitrogen atom. R5 denotes  $\geq 4$  to  $\leq 16$  alkyl group; R1 to R4 respectively denote a hydrogen atom, halogen atom, hydroxy group, etc., B denotes a (substd.) thiophene ring, benzothiophene ring, pyrrole ring and indole ring.



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-161024

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3	8910-2H		
C 0 9 K 3/00		U 8517-4H		
	9/02	B 7188-4H		
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

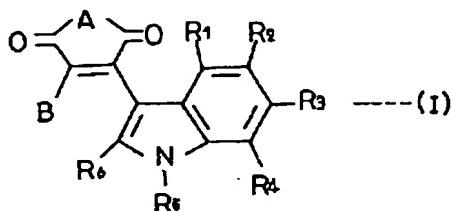
(21)出願番号	特願平4-317197	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成4年(1992)11月26日	(71)出願人	591001514 入江 正浩 福岡県春日市春日公園1-29-4-404
		(71)出願人	592084912 神戸天然物化学株式会社 兵庫県神戸市西区上新地3丁目10番地6号
		(72)発明者	辻岡 強 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 目次 誠 (外1名) 最終頁に統く

(54)【発明の名称】光学記録材料

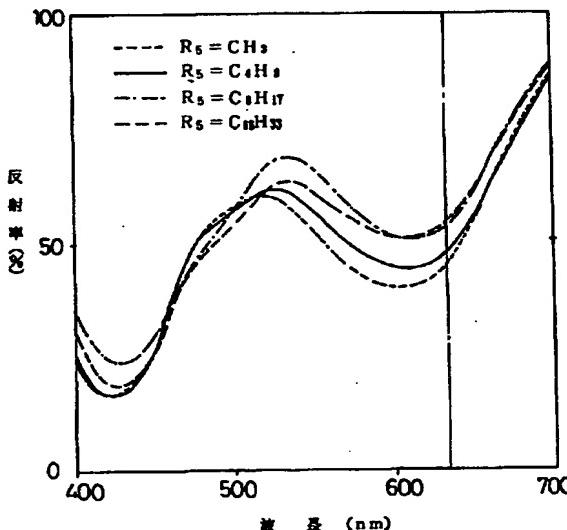
(57)【要約】 (修正有)

【目的】長波長域に高い感度を有し、かつ高いCN比を得ることのできる光学記録材料を得る。

【構成】下記の一般式(I)で示されるフォトクロミック化合物を含有する光学記録材料。



(式中、Aは、酸素原子または置換されてもよい窒素原子を表す。R<sub>5</sub>は、炭素数4以上16以下のアルキル基、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等を表す。Bは、置換されてもよい、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環及びインドール環を表す。)



1

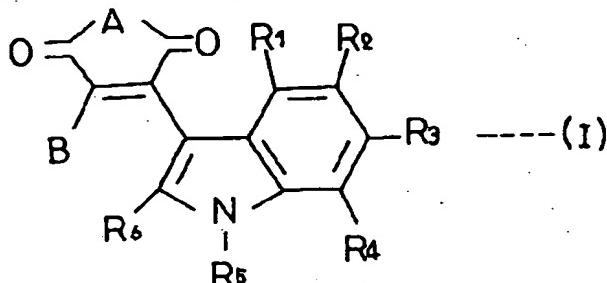
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で示されるフォトクロ\*

\*ミック化合物を含有する光学記録材料。

【化1】



(式中、Aは、酸素原子または置換されてもよい窒素原子を表す。R<sub>6</sub>は、炭素数4以上16以下のアルキル基、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアルキルカルボニル基、置換されてもよいアルコキシカルボニル基、バーフルオロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいシクロアルキル基、置換されてもよいアリールカルボニル基、置換されてもよいアリールオキシカルボニル基、置換されてもよいモノまたはジアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよいアルキルカルボニルオキシ基、置換されてもよいアリールカルボニルオキシ基、置換されてもよいアリールオキシ基、置換されてもよいアルコキシカルボニルオキシ基、及び置換されてもよいアリールオキシカルボニルオキシ基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。Bは、置換されてもよい、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環及びインドール環を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高いCN比が得られるジアリールエテン系のフォトクロミック化合物を含有する光学記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、フォトクロミック化合物を用いた光記録媒体の研究が盛んに進められている。フォトクロミック化合物は、所定の波長の光を照射すると光化学反応によって、分子の構造が変化し、この分子構造の変化に応じて、吸光度、旋光性、反射率及び屈折率等の光学的特性が変化する性質を有している。また、特定の波長の光が照射されると、変化した分子の構造が元の構造に戻る性質を有している。

【0003】従って、所定の波長の光照射による分子構造の変化により情報の記録を行うことができ、それに伴う光学的特性の変化を検出することにより再生を行うことができる。そして、分子構造を元に戻すことにより消去を行うことができる。

【0004】フォトクロミック化合物としては、スピロ 50

ピラン系、アゾベンゼン系、フルギド系、ジアリールエテン系等の種々のタイプのものが知られている。中でも、ジアリールエテン系化合物は、記録の熱的安定性及び記録・消去の繰り返し特性が優れており、もっとも有望なフォトクロミック化合物と考えられている。

【0005】このようなジアリールエテン系フォトクロミック化合物に関しては、例えば、雑誌「有機合成化学」第49巻第5号(1991)P.373『フォトクロミックジアリールエテン設計・合成』(入江正浩)において種々のタイプのものが開示されている。これらの中でも、インドール環を有するジフェニルエテン系フォトクロミック化合物は、閉環体の吸収波長が長波長域にまで達しており、半導体レーザーによる記録・再生を行うのに望ましい化合物である。図2及び図3は、このような従来のインドール環を有するジフェニルエテン系フォトクロミック化合物の吸収スペクトルを示す図である。図1及び図2に示す吸収スペクトルから明らかなように、これらの化合物の吸収波長領域は、600～800nm付近の長波長域にまで達している。このように長波長域において高い感受性を有するフォトクロミック化合物は、近年活発に研究されている波長670nm帯の高出力半導体レーザーに対応することのできるものであり、有望なフォトクロミック化合物である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られているフォトクロミック化合物では、十分に高い再生信号品質(CN比)を得ることができず、従来から高いCN比を得ることのできるフォトクロミック化合物が強く望まれている。

【0007】本発明の目的は、長波長域において高い感受性を有すると共に、高いCN比を得ることのできる光学記録材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の光学記録材料は、下記の一般式(I)のフォトクロミック化合物を含有することを特徴としている。

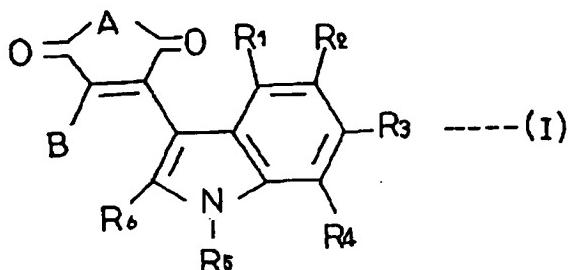
【0009】

【化2】

3

(3)

4



【0010】(式中、Aは、酸素原子または置換されてよい空素原子を表す。R<sub>5</sub>は、炭素数4以上16以下のアルキル基、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換されてもよいアルキルカルボニル基、置換されてもよいアルコキカルボニル基、パーフルオロアルキル基、置換されてもよいアリール基、置換されてもよいシクロアルキル基、置換されてもよいアリールカルボニル基、置換されてもよいアリールオキシカルボニル基、置換されてもよいモノまたはジアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよいアルキルカルボニルオキシ基、置換されてもよいアリールカルボニルオキシ基、置換されてもよいアリールオキシ基、置換されてもよいアルコキカルボニルオキシ基、及び置換されてもよいアリールオキシカルボニルオキシ基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。Bは、置換されてもよい、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環及びインドール環を表す。)

【0011】本発明のフォトクロミック化合物においては、一般式(I)中のインドール環のNと結合するアルキル基R<sub>5</sub>の炭素数が4以上16以下であることを特徴としている。炭素数が4より小さい場合には、本発明のフォトクロミック化合物に特有の高いCN比を得ることができない。また炭素数が16を超えると、高いCN比を得ることができない場合があり、また化合物の精製も困難となる。

## 【0012】

【発明の作用効果】本発明に従うフォトクロミック化合物は、一般式(I)に示されるように、インドール環の1位の位置に、R<sub>5</sub>として炭素数が4以上16以下のアルキル基C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(n=4～16)が導入されており、これによって高い再生信号品質(CN比)が得られるものと考えられる。高いCN比が得られる詳細な理由については明らかではないが、適度な鎖長のアルキル基を導入することにより、記録層中におけるフォトクロミック化合物分子の会合状態や分散状態がノイズの低減に寄与するものと考えられる。

【0013】従って、本発明に従うフォトクロミック化合物を含有した光学記録材料を用いることにより、長波長域において高い感受性を有し、かつ高いCN比を与える。

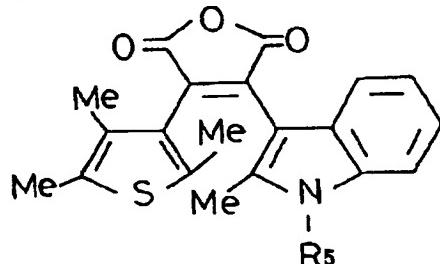
10 る光記録媒体とすることができます。

## 【0014】

【実施例】上記一般式(I)で示されるフォトクロミック化合物として、下記の構造式で示されるインドール環とチオフェン環を有する非対称型のジアリールエテン誘導体を用いた。

## 【0015】

## 【化3】



【0016】R<sub>5</sub>が、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>基、C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>基、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>基の直鎖状アルキル基である3種のフォトクロミック化合物を用いた。また比較として、R<sub>5</sub>がCH<sub>3</sub>基(メチル基)であるフォトクロミック化合物を用いた。

【0017】上記本発明に従う実施例の3種の化合物は、アルキル基がメチル基である従来のフォトクロミック化合物とほぼ同様の吸収スペクトルを示すので、λ=633 nmのレーザーを照射するHe-Neレーザーを放射することにより、記録・再生を行うことができる。

【0018】これらのフォトクロミック化合物をそれぞれポリスチレン樹脂に混合し、シクロヘキサンに溶解して、ガラスディスク基板上にスピンドルコートして、厚さ0.5 μmの記録層を形成した。この記録層の上に、真空蒸着法によりAg反射層を形成し、フォトクロミック光記録媒体を作製した。

【0019】図1は、このようにして得られた光記録媒体の初期状態における分光反射率を示す図である。図1に示すように、λ=633 nmにおける初期反射率がほぼ同じレベルの50%程度となるように記録層中の濃度の調整を行っている。He-Neレーザーを用いて、記録パワー2.8 mW、再生パワー0.05 mW、相対速度1.2 mW、記録周波数100 kHzで記録・再生を行い、CN比を測定した。測定結果を表1に示す。

## 【0020】

【表1】

	実施例			
	$R_5 = CH_3$	$R_5 = C_4H_9$	$R_5 = C_8H_{17}$	$R_5 = C_{16}H_{33}$
Cレベル (dBm)	10.1	10.2	10.0	10.0
Nレベル (dBm)	-36.1	-40.1	-43.0	-42.2
CN比 (dB)	46.2	50.3	53.0	52.2

【0021】表1から明らかなように、本発明に従う実施例のフォトクロミック化合物は、比較例の化合物と比べ、C(キャリア)レベルにおいてはほとんど変わらず、N(ノイズ)レベルのみが変化している。特に、n=1からn=4でCN比が4.1dB改善され、n=4からn=8でさらに1.7dB改善されている。またn=8からn=16で0.8dB低下しているが、n=1に比べると十分に高いCN比を有している。

【0022】以上のようにCN比の向上において、Cレベルがほとんど変化せず、Nレベルが改善される理由について、以下のように考察することができる。

【0023】再生信号品質の目安であるCN比を向上させるためには、Cレベルを向上させるか、Nレベルを低下させることが必要であり、Cレベルは未記録状態と記録状態の反射率の差 $\Delta R$ に対応しており、 $\Delta R$ が大きいほどCレベルが高くなる。初期反射率をできるだけ小さく設定し、記録レーザーパワーや相対速度等の記録条件を同一にした場合には、記録感度が高いほど $\Delta R$ が大きくなる。

【0024】フォトクロミック光記録媒体の記録感度は、下記の式により表すことができる(1992年秋期第53回応用物理学会学術講演会、講演番号17a-T-9)。

【0025】 $1.23/\alpha\lambda \cdot \epsilon k (J/cm^2)$   
(ここで、 $\alpha = 1.9 \times 10^4 (J \cdot m/mol)$ であり、 $\lambda (m)$ は記録光波長、 $\epsilon (1/mol \cdot cm)$ は材料の分子吸光係数、kは反応の量子収率を表す。)

【0026】上記の式から明らかのように、 $\epsilon \cdot k$ が大きいほど記録に要するレーザー光のエネルギーが小さくてよく、高感度になることができる。上記実施例

及び比較例のフォトクロミック化合物について、 $\lambda = 633 nm$ における $\epsilon \cdot k$ をそれぞれ測定したところ、すべて $\epsilon \cdot k$ は約1400 ( $1/mol \cdot cm$ ) でありほぼ同一の値を示した。従って、これらのフォトクロミック化合物は、記録感度においてはほぼ同一であるということができる。

【0027】上記実施例及び比較例の光記録媒体は初期反射率がほぼ同一になるように作製されており、同一条件で記録されれば、記録感度がほぼ同一であることから、Cレベルもほぼ同一になる。これは、表1に示す測定結果と一致している。従って、本発明に従うフォトクロミック化合物は、記録感度が大幅に改善されることによるではなく、ノイズレベルが大幅に低減することにより、CN比が高くなるものと考えられる。このような結果、上述のように、インドール環の1位の位置に適当な長さのアルキル基を導入することにより、記録層中ににおける分子の会合状態や分散状態が、ノイズの低減に最適な状態になり、ノイズの低減がもたらされるものと考えられる。記録層に含有させるポリマーをポリスチレンからポリカーボネートに代えて、上記と同様の実験を行ったところ、同様に本発明に従う実施例のフォトクロミック化合物を用いた場合、高いCN比を得ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

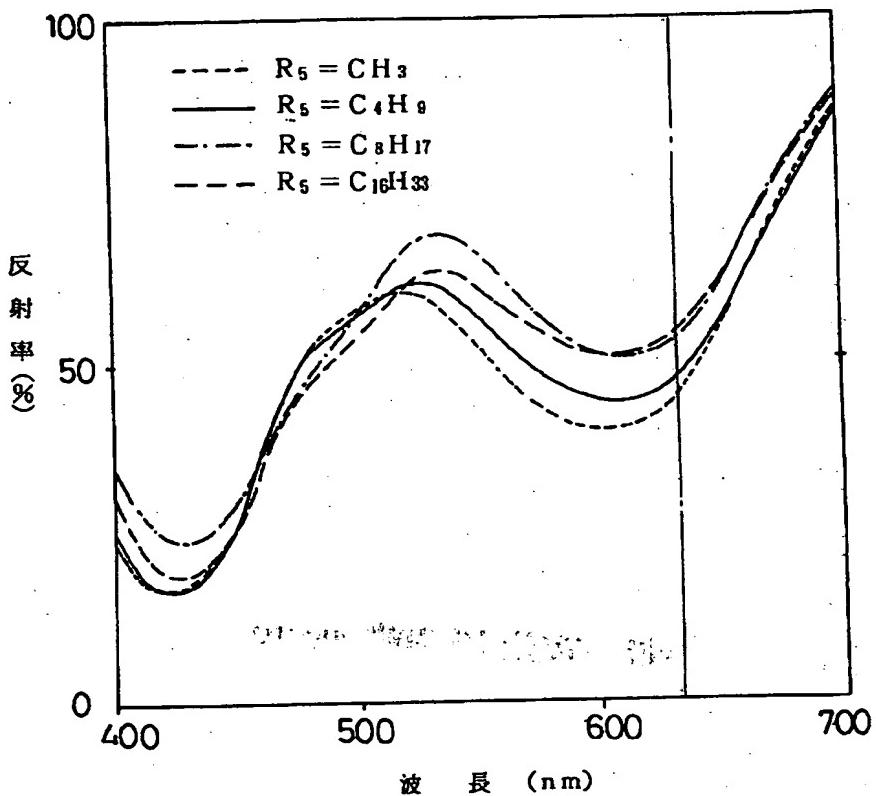
【図1】本発明に従う実施例のフォトクロミック化合物を含有した光記録媒体の分光反射率を示す図。

【図2】従来のフォトクロミック化合物の一例の吸収スペクトルを示す図。

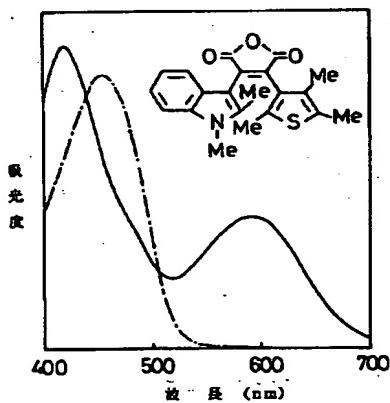
【図3】従来のフォトクロミック化合物の他の例の吸収スペクトルを示す図。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

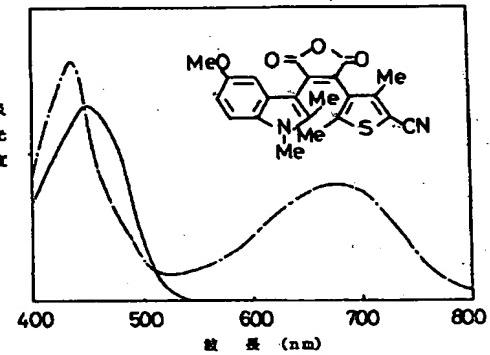
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 入江 正浩  
福岡県春日市春日公園 1-29-4-404

(72)発明者 小原 周  
兵庫県明石市二見町福里564-8

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**